

3d 过渡金属掺杂对 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ 陶瓷多铁性能的影响研究

楚上杰¹, 张 铭¹, 邓浩亮^{1,2}, 魏纪周¹, 王昭辉¹, 严 辉¹

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 天津职业技术师范大学, 天津 300222)

摘 要: 采用传统固相烧结法制备多铁性 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 陶瓷。X 射线衍射图谱 (XRD) 表明该材料为纯相菱形钙钛矿结构, 属于 R3c 空间点群。铁电测试结果表明, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷具有室温下的最大剩余极化值 ($2Pr$) 为 $0.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和低频时的最小介电常数值 (ϵ) 为 140。同时, 所有样品的介电常数和介电损耗均随着频率的增加而降低且在高频时趋于稳定。磁性测试结果表明, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷具有室温下的最大剩余磁化值 ($2Mr$) 为 $1.46 (\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$ 。显著的磁极化前后 $P-E$ 回线变化被观察到, 这直接说明了多铁性 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 陶瓷中存在磁电耦合效应, 且 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ 样品具有最显著的磁电耦合效应值为 $5.8 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ 。

关键词: 多铁性; 磁电耦合; BiFeO_3

中图分类号: TM277

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0197-04

多铁性材料是指同时具有铁电、铁磁和铁弹中至少两种特性的材料^[1]。近年来, 由于其在电子、磁电传感器及自旋电子学等方面的潜在应用而受到越来越多的关注^[2]。 BiFeO_3 (BFO) 是一种单相钙钛矿型多铁性材料, 它不仅具有较大的剩余极化值 ($\sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 而且铁电居里温度 ($T_C = 1100 \text{ K}$) 和奈尔温度 ($T_N = 673 \text{ K}$) 均高于室温^[3,4]。但 BiFeO_3 具有一些固有问题, 如 BiFeO_3 材料成相温度区域狭窄而难以制备纯相; BiFeO_3 材料中含有易挥发性 Bi 元素和易被氧化而变价的 Fe 元素使其呈现出较大漏导; BiFeO_3 材料是一种 G 型反铁磁, 沿 [111] 方向呈现出空间调制的螺旋自旋结构, 磁矩相互抵消, 故而对外呈现弱磁性^[5]。为了改善 BiFeO_3 材料难以制备纯相、大漏电流及弱磁性的性能, 诸多学者对此进行了深入的研究。Morozov 等^[6]和 Feng^[7]课题组发现掺杂既能有效降低 BiFeO_3 材料的成相温度; 同时又能避开 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂质的成相区。Khomchenko 等^[8]发现非磁性二价阳离子掺入 BiFeO_3 材料的 Bi 位, 可抑制其螺旋自旋结构改变磁各向异性, 且掺入离子半径越大, 磁性越强。Gehring^[9]和 Goodenough 等^[10]发现在八面体内统计分布的 Fe^{3+} 和 +4 价态的离子或晶格缺陷的构建可导致块体磁化或弱铁磁性。Li^[11]等发现在 BiFeO_3 材料内通过

Cr^{3+} 取代 Fe^{3+} , Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 可形成 180° 的超交换相互作用, 从而产生较强的铁磁耦合作用。Azuma 等^[12]发现在 BiFeO_3 材料内用 Mn 取代 Fe 可形成介于具有菱形晶系相和单斜晶系之间的正交晶系的 BiFeO_3 基材料, 提高其铁磁性。Kumar 等^[13]发现 Ti^{4+} 取代 Fe^{3+} , 破坏 Fe^{3+} 的螺旋自旋反平行结构, 从而提高磁性。因此, 作者大胆的预测在 BiFeO_3 材料中同时对 Bi 位掺入 Ba 离子和 Fe 位掺入 M 离子 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 可以获取纯相, 同时有效改善其磁性能。据此, 本实验通过传统固相烧结法制备 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 陶瓷, 并对其结构、铁电性、介电和磁性性能进行研究。

1 实 验

多晶 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ (BBFC)、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ (BBFM) 和 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ (BBFT) 陶瓷均采用传统固相烧结法制备。将纯度为 99.9% 的 Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaCO_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 和 TiO_2 初始原料烘干后按化学计量比称重, 为补偿烧结过程中 Bi 挥发造成的计量比偏失, Bi_2O_3 过量 10%。将称取后的这些化合物球磨混料 24 h (400 r/min), 然后烘干, 分别于 1113 K (BBFC)、1073 K (BBFM) 和 1073 K (BBFT)

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (11174021); 北京市自然科学基金 (2122007)

作者简介: 楚上杰, 男, 1989 年生, 硕士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392445, E-mail: chushangjie@emails.bjut.edu.cn

下煅烧 2 h。接着, 将这些粉末分别球磨混合 12 h (400 r/min) 后再烘干, 均匀掺胶后放置于直径为 11.5 mm 的模具中压成厚度约为 1 mm 的薄片。最终, 以 5 °C/min 的速率分别升温至 1163 K (BBFC)、1123 K (BBFM) 和 1123 K (BBFT) 保温 2 h, 获得陶瓷样品。为测试其电学性能, 将样品两面分别抛光后均匀涂上银浆制备电极。样品的晶体结构采用 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 射线, 波长为 0.154 060 nm) 表征。样品的铁电性能采用美国 Radiant 公司生产的 Radiant Ferroelectric 测试仪进行表征。样品的介电性能用 Agilent-E4294 A 型精密阻抗分析仪表征, 频率测试范围 100 Hz 到 5 MHz。样品的磁学性能采用 Lakeshore-7410 型振动样品磁强计 (VSM) 进行表征。

2 结果与分析

2.1 结构

图 1 是 BBFC、BBFM 和 BBFT 陶瓷样品的 X 射线衍射测试结果。由图可知, 所有样品的谱线均未出现杂相峰, 表明成功制备出了纯相; 且所有衍射峰位与空间群为 R3c 的菱形钙钛矿结构的标准图谱完全吻合, 此结果与 Khomchenko 等人报道的一致^[14]。

2.2 铁电性能

图 2 是 Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}M_{0.1}O₃ (M = Cr, Mn, Ti) 陶瓷样品的铁电性能测试结果。BBFC 和 BBFM 陶瓷样品的铁电回线呈现出狭条状, 具有相对较小的剩余极化值 (2Pr), 分别为 0.14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 0.20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这表明了铁电畴难以随外电场的变化而翻转。BBFT 陶瓷样品的铁电回线趋于饱和, 剩余极化值 (2Pr) 为 0.64 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 较 Kumar 等人报道的值略高^[9]。但是 BBFT 陶瓷仍表现出较高的漏电流行为, 这很可能是由于在烧结过程中 Bi 元素的挥发和 Fe 元素变价, 从而在样品内部引入高浓度氧空位的结果^[15]。氧空位在外界电场作用下, 迁移到畴界、界面和晶界等处, 在

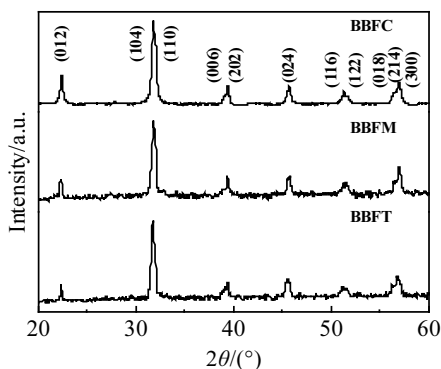


图 1 BBFC, BBFM 和 BBFT 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of BBFC, BBFM and BBFT samples

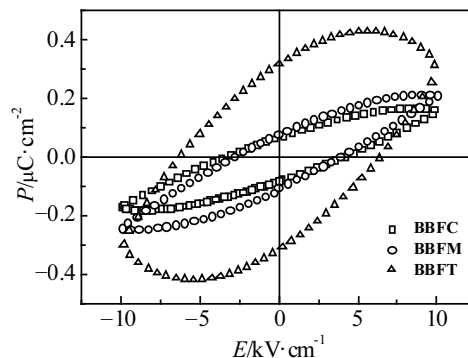


图 2 BBFC, BBFM 和 BBFT 样品的室温铁电回线

Fig.2 P-E hysteresis loops of BBFC, BBFM and BBFT samples at room temperature

迁移过程中, 本身作为载流子增大材料漏导; 在极化翻转过程中对畴壁形成钉扎作用, 抑制其翻转, 导致铁电性能下降。

2.3 介电性能

为了进一步研究掺杂离子对 Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}M_{0.1}O₃ (M=Cr, Mn 和 Ti) 陶瓷样品的铁电性能影响, 测试了样品的介电性能。图 3 为室温下介电/损耗的扫频结

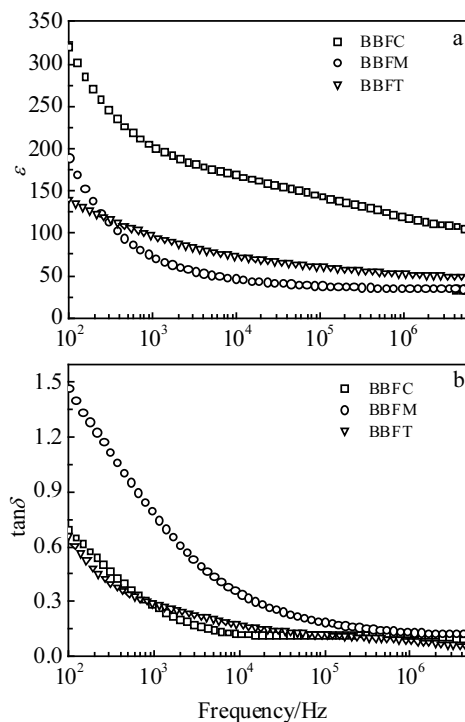


图 3 BBFC, BBFM 和 BBFT 样品的室温介电常数与频率关系及介电损耗与频率关系曲线

Fig.3 Frequency dependence of dielectric constant (a) and dielectric loss (b) for BBFC, BBFM and BBFT samples at room temperature

果。由图可以看出, 随着频率增加, 介电常数和介电损耗均随之降低, 在低频段下降迅速, 在高频段下降缓慢。造成这种现象的主要原因是氧空位在不同频率下随外电场运动的结果^[16], 在低频下氧空位有足够时间随外电场的变化而变化表现出较高的介电常数和介电损耗值, 在高频下这些氧空位没有足够时间随外电场变化而是经历了一个弛豫过程, 从而表现出趋于稳定的介电常数和介电损耗值。那么, 低频时的介电常数越小, 氧空位浓度越低, 相对应的铁电极化值也就越高。由表 1 可知, 剩余极化值最低的 BBFC 陶瓷同时具有最高的介电常数值, 剩余极化值最高的 BBFT 陶瓷同时具有最低的介电常数值, 这与上述的分析结果一致。

2.4 磁性能

图 4 为 Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}M_{0.1}O₃ (M=Cr, Mn, Ti) 陶瓷样品的磁滞回线测试结果。从测试结果可以看出, 与具有磁性的 Cr³⁺和 Mn⁴⁺离子相比, 非磁性 Ti⁴⁺离子的掺入对 Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃ 陶瓷磁性的影响最小, 表现出最小的剩余磁化值 (2Mr) 为 0.22 (A·m²)/kg。BBFC 和 BBFM 陶瓷样品的剩余磁化值 (2Mr) 分别为 0.66 和 1.46 (A·m²)/kg。Cr³⁺ (0.0615 nm) 离子和 Mn⁴⁺ (0.0530

表 1 BBFC, BBFM 和 BBFT 样品的剩余极化及介电常数
Table 1 Remnant polarization (2Pr) and dielectric constant of BBFC, BBFM and BBFT samples

| Composition | 2Pr/μC·cm ⁻² | ε/×100 Hz |
|-------------|-------------------------|-----------|
| BBFC | 0.14 | 321 |
| BBFM | 0.20 | 190 |
| BBFT | 0.64 | 140 |

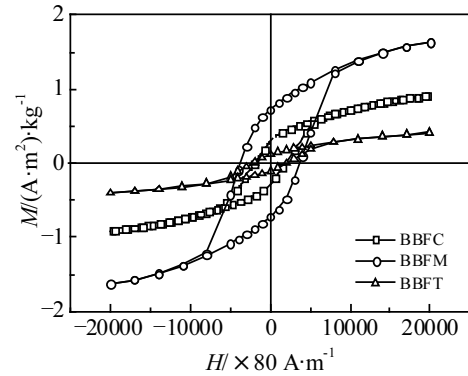


图 4 BBFC, BBFM 和 BBFT 样品的室温磁滞回线
Fig.4 M-H curves of BBFC, BBFM and BBFT samples at room temperature

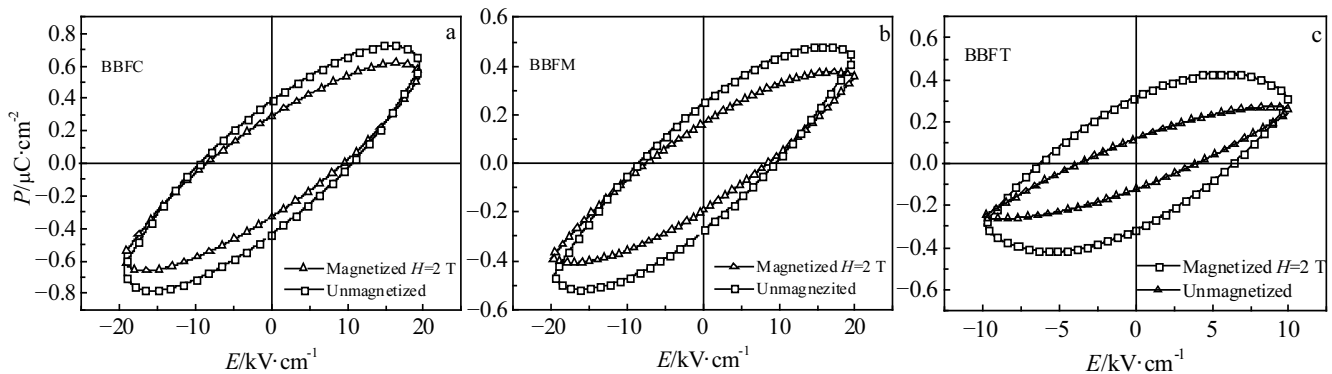


图 5 磁极化对电滞回线的影响

Fig.5 Effect of magnetic poling on the P-E loops of BBFC (a), BBFM (b), and BBFT samples (c)

nm) 离子取代 Fe³⁺ (0.0645 nm) 离子使磁性强化的主要原因有 3 个: 其一是 Cr/Mn 原子取代 B 位的 Fe 原子后, 由于 B 位原子磁矩不同而形成局部亚铁磁自旋结构; 其二是 Cr³⁺/Mn⁴⁺ 离子取代 Fe³⁺ 离子抑制 BFO 螺旋结构; 其三是 Cr³⁺ /Mn⁴⁺ 离子取代 B 位使 Fe-O-Fe 键角发生改变, 造成 FeO₆ 八面体结构畸变, 从而使邻近面的反铁磁有序的斜角度增大, 提高了铁磁性^[17-19]。

2.5 磁电耦合性能

磁电耦合效应是多铁材料具有的一种特殊性能, 为了表征磁有序和电有序之间的相互影响, 有些学者通过测试磁化前后样品的电滞回线表现出来的差异性进行研究^[13,16,20,21]。本实验首先测试 Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}M_{0.1}O₃

(M=Cr, Mn, Ti) 陶瓷样品的铁电回线, 然后将样品置于室温下 2 T 直流磁场磁化 2 h 后再测试其铁电回线, 结果如图 5 所示。由图可知, 与未磁化前的铁电回线相比, 所有样品在磁化后的铁电回线均变小, 这很可能是由于自旋重取向并通过铁弹畴影响电偶极子使铁电极化翻转^[22]。对磁化前后的铁电回线所包围的面积做差可得 BBFC、BBFM 和 BBFT 的 ΔS 值分别为 5.8, 5.6, 和 4.4 mJ/cm³。这充分证明了 Bi_{0.8}Ba_{0.2}Fe_{0.9}M_{0.1}O₃ 体系中存在磁电耦合效应。

3 结 论

1) 采用传统固相烧结法成功制备了具有 R3c 空间

群的菱形钙钛矿结构的纯相 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 陶瓷样品。

2) $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷样品在低频阶段具有较小的介电常数值 140, 即体内氧空位浓度相对其他样品较小, 从而具有较高的剩余极化值为 $0.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 陶瓷样品具有室温下最大的剩余磁化值为 $1.46 (\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$ 。 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$) 陶瓷样品均存在磁电耦合效应, 当外加磁场为 2 T 磁化 2 h 时, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ 样品具有最显著的磁电耦合效应值为 $5.8 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ 。

参考文献 References

- [1] Pal A, Shirodkar S N, Gohil S *et al. Sci Rep*[J], 2013, 3: 2051
- [2] Antoniak C S, Schmitz D, Borisov P *et al. Nat Com*[J], 2013, 3051: 1
- [3] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*[J], 2006, 442(7104): 759
- [4] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al. Science*[J], 2003, 299: 1719
- [5] Rojas-George G, Silva J, Castañeda R *et al. Mater Chem Phys*[J], 2014, 146: 73
- [6] Morozov M I, Lomanova N A, Gusarov V V. *Russ J Gen Chem*[J], 2003, 73: 1676
- [7] Feng K, Wang L C, Lu J *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2013, 15: 4900
- [8] Khomchenko V A, Kiselev D A, Selezneva E K *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62: 1927
- [9] Gering G A. *Ferroelectrics*[J], 1994, 161: 275
- [10] Goodenough J B, Longo J M. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* [M]. New York: Springer, 1978: 4a
- [11] Li J B, Rao H, Liang J K *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 90: 162 513
- [12] Azuma M, Kanda H, Belik A A *et al. J Mag Mag Mat*[J], 2007, 310: 1177
- [13] Kumar M, Yadav K L. *J Phys C: Condens Matter*[J], 2006, 18: L503
- [14] Khomchenko V A, Kiselev D A, Vieira J M *et al. J Appl Phys*[J], 2008, 103: 024 105
- [15] Ren Y J, Zhu X H, Zhang C Y *et al. J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2015, 26: 1719
- [16] Wei J Z, Zhang M, Deng H L *et al. Ceram Int*[J], 2015, 41: 8665
- [17] Dong G H, Tan G Q, Luo Y Y *et al. Appl Surf Sci*[J], 2014, 305: 55
- [18] Chen J, Dai H Y, Li T *et al. J Supercond Nov Magn*[J], 2015, 28: 2751
- [19] Makhdoom A R, Akhtar M J, Rafiq M A *et al. AIP Adv*[J], 2014, 4: 037 113
- [20] Luo B C, Chen C L, Xu Z *et al. Phys Lett A*[J], 2010, 374: 4265
- [21] Deng H L, Zhang M, Hu Z *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 582: 273
- [22] Wu M S, Huang Z B, Han C X *et al. Solid State Commun*[J], 2012, 152: 2142

Effect of 3 d Transition Metal Doping on Multiferroic Properties of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3$ Ceramics

Chu Shangjie¹, Zhang Ming¹, Deng Haoliang^{1,2}, Wei Jizhou¹, Wang Zhaohui¹, Yan Hui¹

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

Abstract: Multiferroic ceramics $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ and Ti) were prepared by a conventional solid state reaction method. The pure phase with rhombohedral perovskite structure (space group R3c) was confirmed by the X-ray diffraction measurements for all samples. The results show that the maximum value of the remnant polarization ($2Pr$) and the minimum value of the dielectric constant at room temperature and low frequency for $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ samples are $0.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 140, respectively. The dielectric constant and dielectric loss decrease with increasing frequency and then become nearly constant at higher frequency for all samples. The maximum value of the remnant magnetization ($2Mr$) for $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ samples at room temperature is $1.46 (\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{kg}$ by the M - H loops measurements. A remarkable change in the P - E loops is observed whether a bias DC magnetic field is applied or not, directly approving the existence of magnetoelectric coupling in multiferroic ceramics $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ and Ti). And the maximum value of magnetoelectric coupling for $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ samples is $5.8 \text{ mJ}/\text{cm}^3$.

Key words: multiferroic; magnetoelectric coupling; BiFeO_3

Corresponding author: Zhang Ming, Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392445, E-mail: mzhang@bjut.edu.cn